

BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 104.141

N° 1.520.948

SERVICE

Classification internationale : C 11 d // B 01 j

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Compositions détergentes renfermant des enzymes et procédé de congutination d'enzymes et de compositions détergentes.

Société dite : THE PROCTER & GAMBLE COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 25 avril 1967, à 15h 50m, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 mars 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 15 du 12 avril 1968.)

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique les 25 avril 1966, sous le n° 544.846, et 6 mars 1967, sous le n° 620.608, au nom de M. Charles Bruce Mc CARTY.)

La présente invention concerne des compositions détergentes renfermant des enzymes, ainsi qu'un procédé pour congutiner des enzymes et des compositions détergentes.

Des enzymes ont été utilisés pendant de nombreuses années comme adjuvants de nettoyage. Dès 1915, Röhm a découvert que des tissus peuvent être nettoyés plus aisément et à plus basse température lorsqu'on les traite d'avance avec des enzymes ayant la propriété de digérer des graisses et des protéines. (Voir : Röhm, brevet allemand n° 283.923 du 15 mai 1915). Plus tard, en 1932, on a utilisé des enzymes dans une composition de savon dont l'action assainissante est grandement améliorée. (Voir : Frelinghuysen, brevet des États-Unis d'Amérique n° 1.882.279, du 11 octobre 1932). Les enzymes facilitent le blanchissage en attaquant les salissures et les taches que l'on trouve sur les tissus salis. Les salissures ou les taches sont décomposées ou modifiées au cours de cette attaque et d'une manière telle qu'elles sont rendues plus éliminables au cours du blanchissage.

On peut utiliser des enzymes dans un produit, soit de trempage, soit de prélavage, destiné à préparer le tissu sali à une détergence plus efficace lorsque ces tissus sont soumis à un blanchissage courant, ou bien comme composants d'une formulation de détergent renfermant des ingrédients classiques de nettoyage. Les enzymes appropriés pour ces utilisations et blanchissage se présentent habituellement sous la forme d'une poudre fine. Les enzymes sont des produits coûteux et puissants, qui doivent être formulés et utilisés judicieusement. Ces poudres fines de produits concentrés sont difficiles à manipuler, à mesurer et à formuler.

Les anciens produits de blanchissage, qui renferment des enzymes, sont des mélanges mécaniques de fines poudres d'enzymes et d'autres

substances granulaires. Dans ces mélanges mécaniques, la poudre d'enzyme a tendance à se séparer, ce qui donne un produit qui n'est pas uniforme. A l'usage, ce manque d'uniformité correspond à un produit auquel on ne peut se fier, en particulier en ce qui concerne sa mesure ou dosage. De tels mélanges mécaniques posent également des problèmes de stabilité provenant de la mobilité de la poudre d'enzyme dans le mélange; elle est exposée à l'action de certains ingrédients de nettoyage et à certaines conditions de milieu qui peuvent, ou bien attaquer l'enzyme, ou bien faciliter sa propre dégradation. Par exemple, l'humidité a tendance à amener l'enzyme à se dégrader de lui-même; de nombreux enzymes sont incompatibles avec des produits détergents fortement alcalins tels que la soude caustique, en particulier en présence d'humidité.

En conséquence, la présente invention a pour buts :

D'apporter une composition détergente renfermant des enzymes;

Plus particulièrement d'apporter une composition détergente renfermant des enzymes et dans laquelle les enzymes restent uniformément répartis dans tout le produit et la stabilité des enzymes dans la composition détergente est accrue;

D'apporter un procédé pour incorporer des enzymes dans une composition détergente, qui réduise au minimum le contact entre les enzymes et les substances qui exercent une action défavorable sur ces enzymes;

D'apporter une composition préférée, renfermant un enzyme à action ménagée.

D'autres buts de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après. Sauf indications contraires, toutes les parties, tous les pourcentages et tous les rapports sont

exprimés en poids.

On congélute des poudres d'enzymes avec des granules de base ayant les caractéristiques de grosseur désirées, en utilisant comme agent congélutinant un agent surfactif non ionique, soluble dans l'eau. Cette congélutination améliore les caractéristiques de stabilité de la poudre d'enzyme et diminue ses tendances à la séparation. Dans un autre aspect de l'invention, des mélanges d'enzymes et de composés peroxygénés minéraux, congélutins ou non, possèdent des propriétés inattendues de réaction douce. Les granules de base sont des granules de détergent qui seront décrits dans ce qui suit sur lesquels se trouvent fixés des enzymes, et qui n'ont pas encore été congélutins avec des enzymes. Lorsque les enzymes sont fixés sur les granules de base, les granules ainsi obtenus formés des granules de base et des enzymes qui y sont fixés, sont désignés par « granules terminés ».

Le procédé conforme à l'invention comprend les stades suivants :

(1) On rend glutineuses les surfaces de granules de base ayant une répartition de grosseurs de particules telle que 100 % environ des granules traversent un tamis à mailles de 3,3 mm et que 100 % environ des granules sont retenus sur un tamis à mailles de 0,074 mm (c'est-à-dire que la grosseur des particules est comprise entre 0,07 et 3,3 mm environ), et ayant un poids spécifique apparent compris entre 0,2 et 0,8 g/cm³ environ, avec de 3 à 90 % environ, et de préférence avec de 5 à 15 % environ, en poids de ces granules, d'un agent surfactif non ionique, soluble dans l'eau, d'ordinaire solide, à bas point de fusion, qui se liquéfie à une température comprise entre 43 et 93 °C environ et qui est solide en dessous de 43 °C environ, et

(2) On congélute avec ces surfaces glutineuses de ces granules de base, pour former des granules terminés, de 0,001 à 40 % en poids environ (des granules terminés), d'enzymes, congélutins sous la forme d'un enzyme ou d'une composition d'enzyme actif pulvérisé; lorsque les quantités de compositions d'enzymes sont comprises entre 0,001 et 60 % en poids des granules terminés, et ces enzymes actifs étant actifs dans un intervalle de pH compris entre 4 et 12 environ, et la température entre 10 et 35 °C environ.

Le produit de cette invention est celui que donne ce procédé. Les granules terminés sont constitués de granules de base portant sur eux un enduit non ionique partiel ou total. L'enduit non ionique enrobe au moins partiellement les enzymes pulvérisés et il agit comme agent congélutinant pour les granules de base et les enzymes pulvérisés.

Enzymes. — Les enzymes de cette invention sont des substances protéiniques solides et cata-

lytiquement actives, qui dégradent ou modifient une ou plusieurs des salissures ou des taches que l'on rencontre dans le blanchissage, de manière à enlever les salissures ou les taches du tissu ou de l'objet soumis au blanchissage ou qui rendent les salissures ou les taches plus éliminables dans une opération ultérieure de blanchissage. Tant la dégradation que la modification améliorent la facilité avec laquelle les salissures s'éliminent. Tels qu'ils sont utilisés dans la présente description, les termes d'activité de l'enzyme désignent l'aptitude d'un enzyme à jouer le rôle désiré d'attaque des salissures et les termes de stabilité de l'enzyme désignent l'aptitude de l'enzyme à rester à l'état actif.

Les enzymes appropriés pour la présente invention sont ceux qui sont actifs dans un domaine de pH compris entre 4 et 12 environ et qui sont de préférence actifs dans un domaine de pH de 7 à 11 environ, et à une température comprise entre 10 et 85 °C environ et de préférence entre 21 et 77 °C environ.

L'ouvrage de White, Handler, Smith et Stetten, intitulé *Principles of Biochemistry* (1^{re} édition, 1954) constitue une précieuse référence sur les enzymes.

Ceux des enzymes qui dégradent ou qui modifient un ou plusieurs genres de salissures sont en nombre considérable et on peut les grouper en cinq grandes catégories, selon les réactions qu'ils effectuent dans cette dégradation ou dans cette modification. Ces catégories et quelques unes des sous-catégories qui s'y rapportent sont décrites ci-après en fonction de leurs réactions.

I. Enzymes qui catalysent la fixation ou l'élimination d'eau et qui dégradent les salissures, en particulier d'un type protéinique.

A. Enzymes hydrolysants (hydrolases).

1. Coupent les chaînons ester (hydrolases d'esters carboxyliques, hydrolases de monoesters phosphoriques, hydrolases de diesters phosphoriques).

2. Coupent des glucosides (glucosidases).

3. Coupent les chaînons peptidiques (hydrolases d' α -amino-peptides d'acides-amino, hydrolases d' α -carboxypeptides d'acides-amino).

B. Enzymes hydratants (hydrases). (Les enzymes hydratants peuvent être également classés parmi les oxydoréductases.)

II. Enzymes qui catalysent l'oxydation ou la réduction d'un substrat (oxydoréductases). Ils agissent sur les salissures oxydables ou réductibles, pour les dégrader d'une manière analogue à celle d'un agent de blanchiment oxydant ou d'un agent réducteur.

A. Agissent sur un groupe CH-OH

de donneurs (oxydases du glucose, déhydrogénase des alcools).

B. Agissent sur le groupe aldéhyde ou cétone

d donneurs (oxydase de la xanthine, déhydrogénase du glycéraldéhyde-3-phosphate).

C. Agissent sur le groupe $\begin{array}{c} \diagup \text{CH—CH} \diagdown \end{array}$ de donneurs.

D. Agissent sur le groupe $\begin{array}{c} \diagup \text{CH—NH}_2 \diagdown \end{array}$ de donneurs (oxydases d'amino-acides).

III. Enzymes qui font passer un radical d'une molécule dans une autre (transférases) et modifient une salissure comme une salissure d'hydrocarbures (par exemple de squalène ou de stérol), ou une salissure d'hydrate de carbone, pour la rendre plus aisément éliminable, par exemple en la solubilisant.

A. Transfert d'un radical monosaccharide (transglucosidases).

B. Transfert d'un radical acide phosphorique (transphosphorylases et phosphomutases).

C. Transfert d'un groupe amino (transaminases).

D. Transfert d'un groupe méthyle (transméthylases).

E. Transfert d'un groupe acétyle (transacétylases).

IV. Enzymes qui coupent ou qui forment des liaisons sans transfert de groupe (desmolases) et dégradent des salissures telles que des salissures d'hydrocarbures (par exemple de squalène ou de stérol), pour les rendre plus faciles à éliminer.

A. Enzymes qui forment des liaisons C—C, des liaisons C—O et des liaisons C—N (ligases).

B. Enzymes qui coupent des liaisons C—C, des liaisons C—O et des liaisons C—N (lyases).

V. Enzymes qui isomérisent des molécules (isomérases) et qui modifient chimiquement une salissure comme une salissure de lipide ou d'hydrate de carbone, pour la rendre plus facile à éliminer, par exemple en la solubilisant.

A. Racémases et épimérases.

B. Isomérases cis-trans.

C. Transférases intramoléculaires.

D. Oxydoréductases intramoléculaires.

Dans quelques cas, un seul enzyme peut rentrer dans plus d'une de ces catégories. On ne comprend pas d'une manière suffisamment claire un certain nombre des réactions des enzymes pour pouvoir décider de leur place dans la classification ci-dessus.

En résumé, les hydrolases, les hydrases, les oxydoréductases et les desmolases dégradent les salissures pour les éliminer ou pour les rendre plus faciles à éliminer et les transférases et les isomérases modifient les salissures de manière à les rendre plus faciles à éliminer. Parmi les catégories, on préfère en particulier des hydrolases.

Les hydrolases catalysent la fixation de l'eau sur le substrat, c'est-à-dire la substance telle

qu'une salissure, avec laquelle elles réagissent mutuellement et ainsi déterminent en général une décomposition ou une dégradation du substrat. Cette décomposition du substrat est particulièrement intéressante dans les techniques habituelles de lavage, car le substrat et les salissures adhérant à ce substrat sont détachées et ainsi plus facilement éliminées. C'est pour cette raison que les hydrolases constituent la catégorie d'enzymes les plus importants et ceux que l'on préfère pour les utiliser dans des applications de nettoyage. Les hydrolases que l'on préfère en particulier sont les protéases, les estérases, les carboxhydrases et les nucléases, et les protéases sont celles qui présentent l'éventail le plus étendu d'aptitudes à dégrader les salissures.

Les protéases catalysent l'hydrolyse du chaînon peptidique des protéines, des polypeptides et des composés apparentés, en groupe amino et carboxyle libres et ainsi décomposent la structure protéinique dans les salissures. Comme exemples particuliers de protéases appropriées pour être utilisées dans cette invention, on peut citer la trypsine, la pepsine, la chymotrypsine, la collagénase, la kératinase, l'élastase, la subtilisine, la BPN', la papaïne, la broméline, les carboxy peptidases A et B, l'amino peptidase, l'aspergillopeptidase A et l'aspergillopeptidase B. Les protéases préférées sont les protéases de la sérine qui sont actives dans la gamme de pH allant du neutre à l'alcalin et qui sont fabriquées à partir de micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les moisissures. Les protéases de la sérine, qui sont fournies par des systèmes de mammifères, par exemple la pancréatine, sont utiles dans des cas d'acidité.

Les estérases catalysent l'hydrolyse d'un ester, comme d'une salissure de lipides, en un acide et en un alcool. Comme exemples particuliers d'estérases, il y a la lipase gastrique, la lipase pancréatique, les lipases des plantes, les phospholipases, les cholinestérases et les phosphatases. Les estérases agissent principalement dans des systèmes acides.

Les carboxhydrases catalysent la décomposition des salissures d'hydrates de carbone. Comme exemples particuliers de cette catégorie d'enzymes, il y a la maltase, la saccharase, les amylases, la cellulase, la pectinase, le lysozyme, l' α -glucosidase et la β -glucosidase. Elles agissent principalement en systèmes acides ou neutres.

Les nucléases catalysent la décomposition des acides nucléiques et des composés apparentés, en dégradant les salissures cellulaires résiduelles, comme les écailles de la peau. Deux exemples particuliers de ce sous-groupe sont la ribonucléase et la déoxyribonucléase.

Tous les enzymes décrits ici-même sont utilisés sous forme pulvérulente sèche. Il est souhaitable que les enzymes soient utilisés sous

une forme sèche, car la dégradation des enzymes est ainsi réduite au minimum. La forme pulvérulente des enzymes se manipule plus facilement dans le procédé de congutination qui sera décrit dans ce qui suit, on préfère donc utiliser cette forme.

Les enzymes seuls ont un diamètre moléculaire compris entre 30 Å environ et plusieurs milliers d'Angströms. Cependant le diamètre des particules de la poudre d'enzyme telle qu'elle est utilisée dans le cas présent est normalement bien plus important du fait de l'agglomération de molécules individuelles d'enzymes ou de l'addition de supports inertes tels que de l'amidon, des argiles organiques, du sulfate de sodium ou de calcium ou du chlorure de sodium, au cours de la fabrication des enzymes. Les enzymes sont cultivés en solution. On ajoute ces supports après avoir filtré cette solution, afin de précipiter l'enzyme sous forme fine qui est ensuite séchée; des sels de calcium stabilisent également les enzymes. La combinaison d'enzyme et de support inerte comprend habituellement de 2 à 80 % environ d'enzyme actif. Les poudres d'enzymes de cette invention, comprenant celles des exemples, sont pour la plupart suffisamment fines pour passer au travers d'un tamis à mailles de 0,85 mm, bien que l'on trouve souvent des agglomérats plus gros. Quelques particules de poudres d'enzymes que l'on peut se procurer dans le commerce sont suffisamment fines pour traverser un tamis à mailles de 0,147 mm. En général, la majeure partie des particules reste sur un tamis à mailles de 0,104 mm. Ainsi, les enzymes pulvérulents utilisés dans le cas présent ont habituellement une grosseur comprise entre 1 mm et 1 micron environ, et le plus généralement entre 1 mm et 0,1 mm. Les poudres d'enzymes de ces exemples ont une répartition des grosseurs des particules comprises entre ces valeurs.

Les enzymes en poudre vendus comme produits commerciaux sont utiles et ce sont en général des produits secs et pulvérulents constitués de 2 à 80 % environ d'enzyme actif, en combinaison avec un support pulvérulent inerte tel que du sulfate de sodium ou de calcium ou du chlorure de sodium constituant les 98 à 20 % restants. La teneur en enzyme d'un produit du commerce dépend du choix des procédés de fabrication utilisés et elle n'est pas d'une importance capitale dans le cas présent, pour autant que les granules terminés ont l'activité enzymatique voulue. Parmi ces produits commerciaux, nombreux sont ceux qui renferment comme enzymes actifs les protéases préférées. Dans la plupart des cas, une subtilisine constitue la partie principale des protéases. Certains de ces produits commerciaux renferment, en plus des protéases, des lipases, des carbohydrases, des estérases et des nucléases. D'autres produits du

commerce renferment seulement des lipases, des carbohydrases, des estérases et des nucléases.

Comme exemples particuliers d'enzymes constituant des produits commerciaux ainsi que leurs fabricants, on peut citer les suivants : l'Alcalase (Novo Industri, Copenhague, Danemark); la Maxatase (Koninklijke Nederlandsche Gist- en Spiritusfabriek N.V., Delft, Pays-Bas); la Protéase B-4000 et la Protéase AP (Schweizerische Ferment A.G., Bâle, Suisse); la CRD-Protéase (Monsanto Company, St-Louis, Missouri, États-Unis); la Viokase (VioBin Corporation, Monticello, Illinois, États-Unis); la Pronase-P, la Pronase-AS et la Pronase-AF (toutes fabriquées par la Firme Kaken Chemical Company, au Japon); la Rapidase P-2000 (La Rapidase à Seclin, France); des enzymes protéolytiques (grosseur de particules comprise entre 100 % environ passant au travers d'un tamis à mailles de 0,99 mm et 100 environ restant sur un tamis à mailles de 0,104 mm), fabriquées par la Firme Clinton Corn Products, Division of Standard Brands, New York, États-Unis; la Takamine, la Bromélaïne 1 : 10, l'enzyme protéolytique HT 200, l'Enzyme L-W (qui dérive de champignons plutôt que de bactéries), de la Firme Miles Chemical Company, à Elkhart, Indiana (États-Unis), le Rhozyme P-11 concentré, le Pectinol, la Lipase B, le Rhozyme PF, le Rhozyme J-25 (Firme Rohm & Haas, à Philadelphie, Pennsylvanie, États-Unis); le Rhozyme PF et J-25 ont comme support du sel et de l'amidon de maïs et ce sont des protéases ayant une activité de diastases; l'Amprozyme 200 (Jacques Wolf & Company, filiale de la Nopco Chemical Company, à Newark, New Jersey, États-Unis).

La Protéase CRD (également connue sous le nom de Monsanto DA-10) est un enzyme pulvérulent utile. On indique que la Protéase CRD est obtenue par mutation d'un organisme qui est le *Bacillus subtilis*. Elle est constituée de 80 % environ de protéase neutre et de 20 % environ de protéase alcaline. La protéase neutre a un poids moléculaire de 44 000 environ et elle renferme de 1 à 2 atomes de zinc par molécule. La grosseur de ses particules est principalement comprise entre 0,03 et 0,1 mm. On peut utiliser la Protéase CRD dans un système aqueux dont le pH est compris entre 5,4 et 8,9 environ. On peut la fabriquer de façon que sa teneur en enzyme soit comprise entre 20 % et 75 %. La présence de chlorure de calcium dans la poudre d'enzyme élargit l'intervalle de pH dans lequel on peut utiliser l'enzyme. Cet enzyme peut être utilisé dans les compositions de cette invention avec d'excellents résultats dans des solutions de lavage, à des températures comprises entre 10 et 66 °C environ et à des pH inférieurs convenant pour le trempage avant lavage ou bien à des pH plus élevés pour des buts de détergence.

La Pronase-P, la Pronase-AS et la Pronase-AF sont des produits enzymatiques pulvérulents, qui peuvent également être avantageusement utilisés dans cette invention. On obtient ces enzymes à partir du bouillon de culture de *Streptomyces griseus*, utilisé pour la fabrication de la Streptomycine. On les isole par des traitements successifs à l'aide de colonnes de résine. Le composant principal de la Pronase est une protéase neutre dénommée protéase *Streptomyces griseus*. Ce produit enzymatique renferme un sel de calcium stabilisant et il est moyennement stable dans un intervalle de pH étendu, par exemple entre 4 et 10, et dans un intervalle de températures compris entre 10 et 66 °C.

Un autre enzyme préféré pour son utilisation dans les compositions détergentes de cette invention, y compris dans un certain nombre des exemples, est un enzyme protéolytique, une protéase de la sérine, fabriquée par la Firme Novo Industri A/S, de Copenhague, Danemark, et vendu sous la dénomination commerciale d'Alcalase". L'Alcalase" est décrit dans une notice commerciale portant cette désignation, elle a été publiée par la Firme Novo Industri A/S comme étant une préparation d'enzyme protéolytique fabriquée par fermentation immergée d'une souche particulière du *Bacillus subtilis*. Le principal composant enzymatique de l'Alcalase est la subtilisine. En plus de son activité protéolytique, l'Alcalase manifeste d'autres formes d'activités enzymatiques intéressantes. L'Alcalase est une poudre fine grisâtre, coulant librement, dont la teneur en enzyme cristallin actif est de 6 % environ et la grosseur des particules est comprise entre 1,2 et 0,01 mm et moins, 75 % environ traversant un tamis à mailles de 0,104 mm. Le reste de la poudre est principalement constitué par du sulfate de sodium, par du sulfate de calcium et par divers supports organiques inertes. L'Alcalase a, en solution, la propriété d'être extraordinairement stable. Par exemple, l'Alcalase peut résister pendant un court laps de temps à un pH de 9 environ et à une température relativement élevée, c'est-à-dire de 66 à 77 °C. A 49 °C l'activité de l'Alcalase est pratiquement inchangée quand on la maintient à ce pH pendant vingt-quatre heures. On peut avantageusement utiliser l'Alcalase avec des compositions de savons et de détergents synthétiques de cette invention. Des séquestrants tels que l'EDTA peuvent améliorer la stabilité de l'Alcalase.

L'enzyme déterminé que l'on choisit pour être utilisé dans les produits et dans le procédé de cette invention dépend des conditions finales d'utilisation, y compris le pH des produits incorporés dans les granules de base, le pH d'utilisation, la température d'utilisation et les genres de salissures à dégrader ou à modifier. L'enzyme peut être choisi pour fournir un optimum d'acti-

vité et/ou de stabilité pour n'importe quel ensemble donné de conditions d'utilisation.

Dans le produit et dans le procédé de cette invention, des variations importantes dans les quantités d'enzymes actives ou de décompositions d'enzymes dans les granules terminés, c'est-à-dire des granules sur lesquels sont fixés des enzymes, entrent dans le cadre de l'invention. Si par exemple on désire des granules terminés avec une concentration élevée en enzyme, jusqu'à 40 % en poids des granules terminés peuvent être constitués d'enzymes actifs ou bien jusqu'à 60 % en poids des granules terminés peuvent être constitués de compositions d'enzymes (l'expression « composition d'enzymes » désigne la combinaison d'enzymes actifs et d'un support inerte tel que décrit dans ce qui précède). Si l'on désire obtenir des granules terminés à faible concentration en enzyme, la quantité d'enzymes actifs ou de compositions d'enzymes dans les granules terminés peut être aussi faible que 0,001 % en poids des granules terminés. En conséquence, les granules terminés de cette invention peuvent renfermer de 0,001 à 40 % d'enzymes actifs par rapport au poids des granules de détergent terminés, ou bien de 0,001 à 60 % environ de compositions d'enzymes, par rapport au poids des granules de détergent terminés.

Les granules de détergent terminés peuvent être utilisés tels quels sous la forme de composition granulaire de trempage ou bien détergente, ou bien on peut les mélanger avec des granules de détergent exempts d'enzyme, de type courant, pour former une composition de trempage ou détergente. De tels mélanges sont désignés dans la présente description par compositions détergentes terminées.

Dans une forme de réalisation préférée de cette invention, la quantité d'enzyme actif dans une composition détergente terminée est comprise entre 0,005 et 4,0 % en poids environ de la composition. Lorsqu'on utilise de cette manière l'Alcalase, qui est l'enzyme préféré, la composition de détergent terminée renferme de préférence de 0,006 à 0,12 % en poids d'enzyme actif. Ces chiffres correspondent à une gamme de 0,1 à 2,0 % en poids environ d'Alcalase dans la composition terminée.

Bien que les enzymes décrits plus haut agissent bien dans des solutions alcalines, dans des solutions acides ou dans des solutions renfermant des détergents organiques ioniques, les enzymes doivent être protégés au cours du stockage contre ces substances et contre l'eau libre. Un agent surfactif non ionique d'ordinaire solide, tel qu'il sera défini ci-après, réalise ce rôle protecteur. L'agent non ionique est liquéfié puis pulvérisé ou mis en contact d'une autre manière, avec les granules de base. (Les granules de base seront définis plus loin). A

mesure que l'agent non ionique se refroidit, il devient collant ou glutineux. Les enzymes sont alors agglutinées avec les surfaces glutineuses des granules de base. Après la agglutination, on peut recourir à une application par pulvérisation de l'agent non ionique liquéfié, pour enrober totalement les enzymes, si on le désire.

Agents surfactifs non ioniques. — On peut utiliser dans le procédé de cette invention, pour rendre glutineuses ou collantes les surfaces des granules de base, des agents surfactifs non ioniques ordinairement solides, qui fondent ou se liquéfient à des températures comprises entre 43 et 93 °C environ et de préférence entre 49 et 66 °C, et qui dissolvent ou mettent d'une autre manière les enzymes en liberté dans des solutions aqueuses aux températures ordinaires de lavage, par exemple à 49 °C. La température à laquelle ces agents surfactifs non ioniques considérés deviennent collants et glutineux est suffisamment peu élevée pour empêcher une dégradation des enzymes dans ce procédé et cependant assez élevée pour empêcher une agglomération de la composition détergente, dans les conditions ordinaires de stockage. Alors que les agents surfactifs ioniques ont tendance à dégrader les enzymes, ce n'est pas le cas pour ces agents non ioniques.

Il faut utiliser de 3 à 90 % en poids environ de l'agent non ionique, par rapport aux granules de base, pour rendre glutineuse la surface de ces granules. On préfère utiliser de 5 à 15 % en poids environ d'agent non ionique, par rapport aux granules de base, pour rendre la surface de ces granules de base glutineuse ou pour empêcher des problèmes de séparation dans les granules terminés et dans toutes compositions détergentes terminées dans lesquelles on les utilise. On préfère de plus utiliser dans le cas présent de 0,05 à 15 % en poids environ d'agent non ionique par rapport à la composition détergente terminée. Lorsqu'on met cette invention en pratique dans ces intervalles préférés, la séparation de la poudre d'enzyme dans les granules terminés ou bien dans une composition détergente terminée est réduite au minimum et leurs propriétés moussantes sont portées au maximum.

Comme exemples particuliers d'agents surfactifs non ioniques appropriés, à utiliser dans le procédé de cette invention, on peut citer les suivants :

1. Les produits de la condensation d'une mole d'un acide carboxylique linéaire ou ramifié, saturé ou non saturé, comprenant de 10 à 18 atomes de carbone environ, avec de 20 à 50 moles environ d'oxyde d'éthylène, lesquels produits se liquéfient à des températures comprises entre 43 à 93 °C environ et sont solides à des températures inférieures à 43 °C environ.

La partie acide peut être constituée de mélanges d'acides ayant un nombre d'atomes de carbone dans l'intervalle indiqué ou bien elle peut être constituée par un acide ayant un nombre d'atomes de carbone déterminé dans cet intervalle. Le produit de la condensation d'une mole d'acides gras de coco dont la répartition approximative de la longueur des chaînes carbonées est de 2 % de C₁₀, de 66 % de C₁₂, de 23 % de C₁₄ et de 9 % de C₁₆, avec 35 moles d'oxyde d'éthylène constitue un exemple particulier d'un agent non ionique renfermant un mélange de parties d'acides gras de longueurs de chaînes différentes. Comme autres exemples particuliers d'agents non ioniques de ce type, on peut citer : les produits de la condensation d'une mole d'acide palmitique avec 40 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de la condensation d'une mole d'acide myristique avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de la condensation d'une mole d'acide oléique avec 45 moles d'oxyde d'éthylène; et le produit de la condensation d'une mole d'acide stéarique avec 30 moles d'oxyde d'éthylène;

2. Les produits de la condensation d'une mole d'un alcool linéaire ou ramifié, saturé ou non saturé, comprenant de 10 à 24 atomes de carbone environ, avec de 10 à 50 moles environ d'oxyde d'éthylène, qui se liquéfient à des températures comprises entre 43 et 93 °C environ et sont solides à des températures inférieures à 43 °C environ. La partie alcool peut être constituée de mélanges d'alcools dont le nombre d'atomes de carbone est compris dans l'intervalle indiqué; ou bien elle peut être constituée par un alcool ayant un nombre d'atomes de carbone déterminé, compris dans cet intervalle. Le produit de la condensation d'une mole d'alcool de coco dont la répartition approximative des longueurs de chaîne est de 2 % en C₁₀, de 66 % en C₁₂, de 23 % en C₁₄ et de 9 % en C₁₆, avec 45 moles d'oxyde d'éthylène, (CNAE₄₅), constitue un exemple particulier et largement préféré d'un agent non ionique renfermant un mélange de parties alcool de longueurs de chaînes différentes. Comme autres exemples particuliers d'agents non ioniques de ce type, on peut citer les produits de la condensation d'une mole d'alcool de suif avec 20 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de la condensation d'une mole d'alcool laurylique avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de la condensation d'une mole d'alcool myristylique avec 30 moles d'oxyde d'éthylène et les produits de la condensation d'une mole d'alcool oléylique avec 40 moles d'oxyde d'éthylène;

3. Deux exemples particuliers d'agents surfactifs non ioniques convenant pour être utilisés dans cette invention et qui ne sont pas particulièrement classifiés ici sont les suivants : des

esters de glycérides polyoxyéthylénés ayant un 'équilibre hydrophile-lipophile (EHL) de 18,1 et des dérivés de lanoline polyoxyéthylénés ayant un EHL de 17,0. Ces deux agents non ioniques sont fabriqués par la firme Atlas Chemical Industries, Inc., la désignation commerciale du premier est G-1300 et la désignation commerciale du second est G-1795. L'indice de EHL constitue une indication du pourcentage en poids de la partie hydrophile de la molécule non ionique, divisé par 5;

4. Certaines amides qui ont un point de fusion compris entre 43 et 93 °C environ et qui libèrent les enzymes dans les conditions d'utilisation précisées plus haut, conviennent également pour être utilisées dans cette invention. On peut citer comme exemples particuliers la propyl amide, des N-méthyl amides dont la chaîne acyle comprend de 10 à 15 atomes de carbone environ, la pentyl anilide et des anilides dont la chaîne carbonée comprend de 7 à 12 atomes de carbone environ, l'oléamide, des amides de l'acide ricinoléique, des N-isobutyl-amides de l'acide pélagonique, de l'acide caprique, de l'acide undécanoïque et de l'acide laurique, des N-(2-hydroxyéthyl)-amides dont la chaîne carbonée comprend de 6 à 10 atomes de carbone environ, la N-cyclopentyllauramide et la N-cyclopenthyllstéaramide;

5. Les polyéthylène glycols ayant un poids moléculaire compris entre 1 400 et 30 000 environ. Par exemple, la firme Dow Chemical Company fabrique ces agents non ioniques dans des poids moléculaires de 20 000, 9 500, 7 500, 4 500, 3 400 et 1 450. Tous ces agents non ioniques sont comme des produits solides analogues à des cires; qui fondent entre 43 et 93 °C;

6. Les produits de la condensation d'une mole d'alkyl phénols dans lesquels la chaîne alkyle comprend de 8 à 18 atomes de carbone environ, avec de 25 à 50 moles environ d'oxyde d'éthylène. Comme exemples particuliers de ces agents non ioniques, il y a les produits de la condensation d'une mole de décyl phénol avec 40 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de la condensation d'une mole de dodécyl phénol avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de la condensation d'une mole de tétradécyl phénol avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de la condensation d'une mole d'hexadécyl phénol avec 30 moles d'oxyde d'éthylène;

7. Des acides gras comprenant de 12 à 30 atomes de carbone environ et qui fondent entre 43 et 93 °C environ. Comme exemples particuliers de ces agents non ioniques, on peut citer l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, les acides du suif ou bien des mélanges d'acides du suif et d'acides de coco, l'acide arachidique, l'acide béhénique et l'acide lignocérique. Les acides gras sont non ioniques lorsqu'ils sont utilisés

comme agents de conglutination. Cependant, lorsque les granules terminés sont utilisés dans des solutions alcalines, les acides gras sont saponifiés en savons, qui sont des agents surfactifs anioniques. On préfère dans le cas présent des acides gras comprenant de 12 à 18 atomes de carbone.

8. Des alcools gras comprenant de 16 à 30 atomes de carbone environ et qui fondent entre 43 et 93 °C environ. Comme exemples particuliers de ces agents non ioniques, on peut citer le 1-hexadécanol, le 1-octadécanol, le 1-éicosanol, le 1-hénéicosanol, le 3-docosanol, le 1-tétracosanol et le 1-octacosanol.

9. Des glycérides tels que des monoglycérides, des diglycérides et des mélanges de ces composés qui fondent à des températures comprises entre 43 et 93 °C. Comme exemples particuliers de ces glycérides, on peut citer les suivants: la 1,3-d-stéarine, la 1-monostéarine, la 1-monoarachidine, la 1-monopalmitine, la 1,3-dimyristine, le 1-monocaprène et la 1,3-dicaprine. Parmi ces agents surfactifs non ioniques, nombreux sont ceux qui sont également des détergents. On peut faire appel dans cette invention à des agents surfactifs non ioniques autres que ceux qui sont spécifiquement indiqués ici même, mais qui possèdent les propriétés décrites plus haut. Ces agents non ioniques généralement solides et à bas point de fusion, protègent les enzymes contre la dégradation et ils agissent de la même manière que ceux qui ont été spécifiquement décrits dans ce qui précède.

Dans la mise en pratique du procédé de cette invention, on préfère en particulier les acides éthoxylés et les alcools éthoxylés.

Dans une autre forme de réalisation préférée de cette invention, la teneur totale en enzymes, c'est-à-dire en enzymes actifs ou en compositions d'enzymes, d'une composition détergente granulaire terminée, est fournie par seulement une fraction mineure, c'est-à-dire de 2 à 30 % environ du total des granules de cette composition. Cette proportion de 2 à 30 % est constituée par les granules terminés décrits plus haut. En fixant les enzymes sur seulement une partie des granules dans une composition détergente terminée, la stabilité des enzymes se trouve encore accrue. En outre, ces granules terminés renfermant les enzymes peuvent être colorés distinctivement pour donner un aspect distinctif pour une composition détergente terminée, en conformité avec les indications du brevet canadien N° 577.479, de Britt. Dans cette forme de réalisation, on utilise de préférence de 3 à 10 % environ d'agent non ionique, par rapport au poids des granules de base, pour obtenir des granules terminés.

Les granules de base, tels qu'ils ont été décrits plus haut ici même sont des granules de détergent sur lesquels on peut fixer des enzymes.

Les granules terminés sont des granules de base sur lesquels sont fixés les enzymes. Les granules de base peuvent être uniquement constitués de sels détergents auxiliaires ou bien ils peuvent renfermer une combinaison de sels détergents auxiliaires et de composés détergents organiques. Les sels détergents auxiliaires et les composés détergents organiques, ainsi que les rapports dans lesquels ces composants sont utilisés dans les granules de base sont plus amplement exposés dans ce qui suit.

Détergents organiques. — Les composés détergents organiques que l'on peut utiliser dans les granules détergents de base et les compositions détergentes finales de cette invention sont les suivants :

a. Savons solubles dans l'eau. Comme exemples de savons appropriés à utiliser dans cette invention, il y a les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et d'alkanol-ammonium (par exemple de mono-, de di- et de triéthylammonium), d'acides gras supérieurs (C_{10} à C_{22}). Les sels de sodium et de potassium des mélanges d'acides gras qui dérivent de l'huile de noix de coco et du suif, c'est-à-dire les savons de sodium et de potassium de suif et de coco, sont particulièrement intéressants;

b. Détergents non savons, anioniques, synthétiques. On peut *grosso modo* en décrire une catégorie préférée de la manière suivante : ce sont des sels solubles dans l'eau et en particulier des sels de métaux alcalins de produits organiques de réaction avec l'acide sulfurique, ayant dans leur structure moléculaire un radical alkyle comprenant de 8 à 22 atomes de carbone environ et un radical tel que acide sulfonique ou ester de l'acide sulfurique. (Dans le terme alkyle se trouve comprise la partie alkyle de radicaux acyle supérieurs.) Comme exemples importants des détergents synthétiques qui forment une partie des compositions préférées de la présente invention, il y a les alkyl-sulfates de sodium ou de potassium, et en particulier ceux que l'on obtient en sulfatant les alcools supérieurs (de C_8 à C_{18}) fabriqués par réduction des glycérides de l'huile de suif ou de coco; les alkylbenzène sulfonates de sodium ou de potassium, dans lesquels le groupe alkyle peut être linéaire ou ramifié et renferme de 9 à 15 atomes de carbone environ; des sulfonates d'éthers d'alkyle et de glycéride, et en particulier ceux des éthers des alcools supérieurs qui dérivent de l'huile de suif et de l'huile de coco; des sulfates et des sulfonates de monoglycérides d'acides gras d'huile de coco, et de sodium; des sels de sodium ou de potassium d'esters sulfuriques du produit de la réaction d'une mole d'un alcool gras supérieur (par exemple d'alcools d'huile de suif ou d'huile de coco) et de 1 à 6 moles environ d'oxyde d'éthylène; des sels de sodium ou de potassium de sulfates d'éthers d'alkyl phénols

et d'oxyde d'éthylène, avec de 1 à 10 moles environ d'oxyde d'éthylène par molécule et dans lesquels les radicaux alkyle comprennent de 8 à 12 atomes de carbone environ; le produit de la réaction d'acides gras estérifiés avec de l'acide iséthionique et neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium dans lequel les acides gras dérivent par exemple de l'huile de noix de coco; des sels de sodium ou de potassium d'amides d'acides gras d'une méthyl tauride dans lesquels les acides gras dérivent par exemple de l'huile de noix de coco; des sels de sodium et de potassium d' α -oléfines de C_{10} à C_{24} , sulfonées;

c. Détergents non ioniques synthétiques. On peut en utiliser une catégorie de granules détergents comme détergents actifs, en plus de leur rôle spécifique qui consiste à rendre glutineux les granules détergents. On peut, d'une manière générale, définir les agents non ioniques de la façon suivante : ce sont des composés obtenus en condensant des groupes oxyde d'alkylène (de nature hydrophile) avec un composé organique hydrofuge, qui peut être de nature aliphatique ou bien alkyl-aromatique. On peut facilement régler la longueur du radical hydrophile ou polyoxyalkylène qui est condensé avec n'importe quel groupe hydrofuge considéré, de façon à donner un composé soluble dans l'eau ayant le degré voulu d'équilibre entre les éléments hydrophiles et hydrofuges. Une autre catégorie a des caractéristiques semi-polaires :

1. Une catégorie de détergents non ioniques synthétiques connue sous la désignation commerciale de « Pluronic ». On forme ces composés en condensant de l'oxyde d'éthylène avec une base hydrofuge formée par condensation d'oxyde de propylène avec du propylène glycol. La partie hydrofuge de la molécule qui, bien entendu, présente de l'insolubilité dans l'eau, a un poids moléculaire compris entre 1500 et 1800 environ. Le fait d'ajouter des radicaux polyoxyéthylène à cette partie hydrofuge tend à accroître la solubilité dans l'eau de la molécule prise dans son ensemble et la nature liquide du produit est conservée jusqu'au point où la teneur en polyoxyéthylène est de 50 % environ du poids total du produit de condensation,

2. Les condensats d'oxydes de polyéthylène et d'alkyl phénols, par exemple les produits de condensation d'alkyl phénols ayant un groupe alkyle comprenant de 6 à 12 atomes de carbone environ dans une configuration soit linéaire, soit ramifiée, avec l'oxyde d'éthylène, la quantité d'oxyde d'éthylène présente étant égale à 5 à 25 moles d'oxyde d'éthylène par mole d'alkyl phénol. Dans de tels composés, le substituant alkyle peut par exemple dériver de propylène, de diisobutylène, d'octène ou de nonène, polymérisés,

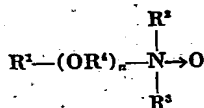
3. Ceux des détergents non ioniques synthétiques qui dérivent de la condensation de

l'oxyde d'éthylène avec le produit résultant de la réaction de l'oxyde de propylène et de l'éthylène diamine. Par exemple, des composés renfermant de 40 à 80 % environ de polyoxyéthylène en poids et ayant un poids moléculaire de 5 000 à 11 000 environ résultant de la réaction de groupes oxyde d'éthylène avec une base hydrofuge constituée par le produit de la réaction de l'éthylène diamine et d'un excès d'oxyde de propylène, cette base ayant un poids moléculaire de l'ordre de 2 500 à 3 000, donnent toute satisfaction.

4. Le produit de la condensation d'alcools aliphatiques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, en configuration soit linéaire, soit ramifiée, avec de l'oxyde d'éthylène, par exemple un condensat d'alcool de coco et d'oxyde d'éthylène, comprenant de 5 à 30 moles environ d'oxyde d'éthylène par mole d'alcool de coco, la fraction d'alcool de coco ayant de 10 à 14 atomes de carbone,

5. Les amides de l'ammoniac, les monoéthanol et diéthanolamides d'acides gras ayant une partie acyle comprenant de 8 à 18 atomes de carbone environ. Ces parties acyle dérivent normalement de glycérides de provenance naturelle, par exemple d'huile de coco, d'huile de palme, d'huile de soja ou de suif, mais on peut les obtenir synthétiquement, par exemple par oxydation du pétrole, ou bien par hydrogénation de l'oxyde de carbone par le procédé de Fischer et Tropsch,

6. Des oxydes d'amines tertiaires à longue chaîne, et correspondant à la formule générale :

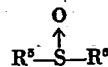


dans laquelle le symbole R^1 est un radical alkyle comprenant de 8 à 24 atomes de carbone environ; les symboles R^2 et R^3 sont chacun des radicaux méthyle, éthyle ou hydroxyéthyle; le symbole R^4 représente de l'éthylène et l'indice n est compris entre 0 et 10 environ. Dans cette formule, la flèche est une représentation conventionnelle d'une liaison semi-polaire. Les exemples particuliers d'oxydes d'amines détergents comprennent l'oxyde de diméthylododécylamine et l'oxyde de bis-(2-hydroxyéthyl)-dodécylamine,

7. Des oxydes de phosphines tertiaires à longue chaîne, correspondant à la formule générale suivante : $RR'R''P \rightarrow O$, dans laquelle le symbole R est un radical alkyle, alkényle ou monohydroxyalkyle comprenant de 10 à 24 atomes de carbone dans la longueur de la chaîne et les symboles R' et R'' représentent chacun des groupes monohydroxyalkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone. Dans cette

formule, la flèche est une représentation conventionnelle d'une liaison semi-polaire. On trouve des exemples d'oxydes de phosphines appropriés dans le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.304.263, délivré le 14 février 1964 et ils comprennent : l'oxyde de diméthylododécylphosphine et l'oxyde de diméthyl-(2-hydroxydodécyl)-phosphine,

8. Des sulfoxydes à longue chaîne ayant pour formule :



dans laquelle le symbole R^5 est un radical alkyle comprenant de 10 à 28 atomes de carbone environ, de 0 à 5 chaînons éther environ et de 0 à 2 substituants hydroxyle environ, une partie au moins de R^5 étant un radical alkyle comprenant 0 chaînon éther et renfermant de 10 à 18 atomes de carbone environ, et dans laquelle le symbole R^6 est un radical alkyle comprenant de 1 à 3 atomes de carbone et un ou deux groupes hydroxyle. Comme exemples particuliers de ces sulfoxydes, il y a les suivants; le dodécyl méthyl sulfoxyde et le 3-hydroxy tridécyl méthyl sulfoxyde;

d. On peut, d'une manière générale, qualifier des détergents synthétiques ampholytes de dérivés d'amines secondaires et tertiaires, dans lesquels le radical aliphatique peut être linéaire ou ramifié et dans lesquels un des substituants aliphatique renferme de 8 à 18 atomes de carbone environ et un renferme un groupe conférant de la solubilité dans l'eau, par exemple un groupe carboxy, sulfo, sulfato, phosphato ou phosphono. Comme exemple de composés entrant dans cette définition, il y a le 3-dodécylaminopropionate de sodium et le 3-dodécylaminopropane sulfonate de sodium;

e. On peut, d'une manière générale qualifier des détergents synthétiques amphotères de dérivés de composés aliphatiques d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium quaternaire, dans lesquels le radical aliphatique peut être linéaire ou ramifié, et dans lesquels un substituant aliphatique renferme de 8 à 24 atomes de carbone environ et un autre substituant aliphatique renferme un groupe anionique conférant de la solubilité dans l'eau, par exemple un groupe carboxy, sulfo, sulfato, phosphato ou phosphono. Comme exemples de composés répondant à cette définition, on peut citer le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio)-propane-1-sulfonate et le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio)-2-hydroxypropane-1-sulfonate, que l'on préfère en raison de leur pouvoir détergent dans l'eau froide. Voir par exemple; Snoddy et autres, brevet canadien n° 708.148.

Ces composés détergents, savons et non savons, anioniques, non ioniques, ampholytes et

amphotères peuvent être utilisés isolément ou bien en combinaisons. Les exemples ci-dessus sont simplement des explications de ces nombreux détergents appropriés. On peut également utiliser d'autres composés détergents organiques.

Adjuvants de détergence à base de sels. — Les granules de base utilisés dans cette invention renferment également des adjuvants de détergence à base de sels, solubles dans l'eau, de types ou organiques ou minéraux. Des enzymes peuvent se trouver dégradés si on les maintient en contact prolongé avec des solutions aqueuses de ces adjuvants de détergence. Mais cependant dans les produits et dans le procédé de cette invention, les enzymes sont protégés contre un contact intime défavorable avec ces adjuvants de détergence.

Comme exemples d'adjuvants de détergence à base de sels minéraux alcalins, il y a les carbonates, les borates, les phosphates, les polyphosphates, les bicarbonates, les silicates et les sulfates de métaux alcalins. Comme exemples particuliers de ces sels, il y a les tétraborates, les perborates, les bicarbonates, les carbonates, les tripolyphosphates, les pyrophosphates, les orthophosphates et les hexamétophosphates de sodium et de potassium. Le sulfate de sodium, bien que n'étant pas classé comme adjuvant de détergence alcalin, est compris dans cette catégorie.

Des exemples d'adjuvants de détergence appropriés à base de sels organique alcalins sont :

1. Des amino-polycarboxylates solubles dans l'eau, par exemple les éthylène-diaminotétracétates, les nitrilotriacétates et les N-(2-hydroxyéthyl)-nitrilo diacétates de sodium et de potassium;

2. Des sels d'acide phytique solubles dans l'eau, par exemple les phytates de sodium et de potassium — voir brevet des États-Unis n° 2.739.942;

3. Des polyphosphonates solubles dans l'eau comprenant, de manière spécifique, les sels de sodium, de potassium et de lithium d'acide éthane 1-hydroxy-1,1-diphosphonique, les sels de sodium, de potassium et de lithium d'acide méthylène diphosphonique, les sels de sodium, de potassium et de lithium d'acide éthylène diphosphonique et les sels de sodium, de potassium et de lithium d'acide éthane-1,1,2-triphosphonique. D'autres exemples comprennent les sels de métaux alcalins d'acide éthane-2-carboxy-1,1-diphosphonique, d'acide hydroxyméthanediphosphonique, d'acide carbonyldiphosphonique, d'acide éthane 1-hydroxy-1,1,2-triphosphonique, d'acide éthane-2-hydroxy-1,1,2-triphosphonique, d'acide propane-1,1,3,3-tétraphosphonique, d'acide propane-1,1,2,3-tétraphosphonique et d'acide propane-1,2,2,3-tétraphosphonique;

4. Des sels de polymères et de copolymères

polycarboxyliques solubles dans l'eau tels que décrits dans le brevet belge n° 685.413. Plus précisément, un adjuvant de détergence comprenant un sel soluble dans l'eau d'un acide polycarboxylique aliphatique polymère présentant, en ce qui concerne la position des groupes carboxylates, les relations structurales suivantes et possédant les caractéristiques physiques prescrites suivantes :

a. Un poids moléculaire minimal d'environ 350 calculé par rapport à la forme acide,

b. Un poids équivalent d'environ 50 à environ 80 calculé par rapport à la forme acide,

c. Au moins 45 % molaire de l'espèce monomère ayant au moins 2 radicaux carboxyles séparés l'un de l'autre de pas plus de 2 atomes de carbone,

d. L'endroit de fixation d'un radical renfermant un carboxyle à la chaîne polymère étant séparé de pas plus de 3 atomes de carbone le long de la chaîne polymère à partir de l'endroit de fixation du radical contenant un carboxyle suivant. Les exemples spécifiques sont des polymères d'acide itaconique d'acide aconitique, d'acide maléique, d'acide mésaconique, d'acide fumarique, d'acide méthylène malonique et d'acide citraconique et des copolymères avec ceux-ci et d'autres monomères compatibles tels que l'éthylène;

Et 5. Des mélanges de ceux-ci.

Des mélanges d'adjuvants organiques et/ou inorganiques peuvent être utilisés et sont généralement souhaitables. Un de ces mélanges d'adjuvants est décrit dans le brevet belge n° 663.325, par exemple des mélanges ternaires de tripolyphosphate de sodium, de nitrilotriacétate de sodium et d'éthane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate trisodique. Les adjuvants décrits ci-dessus peuvent également être utilisés seuls dans cette invention. Parmi les adjuvants spécialement préférés pouvant être utilisés seuls ou en combinaison dans cette invention, on peut citer le perborate de sodium et le tripolyphosphate de sodium. Le tripolyphosphate de sodium et le perborate de sodium peuvent être utilisés en association dans un rapport pondéral compris entre environ 95 : 5 et environ 50 : 50.

Pour la mise en œuvre de cette invention, il est préférable d'utiliser, comme indiqué ci-dessus, des sels anhydres ou incomplètement hydratés afin de fixer l'eau libre qui peut entrer en contact avec les granules finis et de soustraire ainsi les enzymes au contact avec des solutions de produits alcalins concentrés. A cet effet, on préfère généralement les sels de sodium et de lithium des adjuvants ci-dessus car le cation du sel hydratant peut agir de façon marquée sur la quantité d'eau pouvant être liée à une seule molécule sous forme d'eau d'hydratation. Les sels hydratants de sodium et de lithium forment plus d'hydrates et les forment plus

facilement que les sels d'ammonium, d'ammonium substitués et de potassium. Les sels hydratés convenant à l'emploi avec des enzymes sont énumérés dans la demande en instance déposée aux noms de Arnvid S. Roald et Nicholas T. deOude.

Granules de base. — Les adjuvants de détergence utilisés dans les granules de base décrits ici doivent constituer de 10 % environ à 100 % environ, de préférence de 10 % à 90 % en poids des granules de base. Des composés détergents organiques sont généralement et préférablement inclus dans ces granules de base. Le rapport des adjuvants de détergence aux composés détergents organiques définis auparavant est de préférence compris entre environ 1 : 4 et environ 30 : 1, plus préférablement entre environ 0.4 : 1 et environ 15 : 1.

Pour les rendre plus attrayants et plus efficaces, on peut également incorporer aux granules de base de cette invention de faibles quantités d'autres substances. On peut citer les suivants à titre d'exemple. On peut ajouter un carboxyméthylcellulose de sodium soluble en faibles proportions, par exemple de 0 % environ à 5 %, pour empêcher le redépôt des salissures. On peut également ajouter jusqu'à concurrence d'environ 2 %, des inhibiteurs de ternissure tels que le benzotriazole ou l'éthylénethiourée ou des inhibiteurs de corrosion à base de phosphonate tels que ceux décrits dans le brevet belge n° 687.958. On peut également incorporer jusqu'à concurrence d'environ 3 % des brillanters, des agents fluorescents, des bactéricides, du parfum et des colorants.

Pour éviter l'agglomération et/ou la séparation dans la composition détergente finale, les granules de base et les granules détergents exempts d'enzyme entrant dans la composition détergente finale devront avoir des répartitions de tailles de particule et des densités sensiblement pareilles. Les répartitions de tailles de particule devront être telles que 100 % environ des granules passent à travers le tamis standard Tyler maille 6 (3.327 mm) et que 100 % environ des granules soient retenus sur le tamis standard Tyler maille 200 (0.074 mm) [c'est-à-dire que la taille de particules se situe entre environ 0.075 mm et environ 3.3 mm]. La répartition des tailles de particules devra de préférence s'échelonner de 100 % environ de granules passant à travers le tamis standard Tyler maille 12 (1.397 mm) à 100 % environ de granules retenus sur le tamis standard Tyler maille 100 (0.147 mm) [c'est-à-dire un domaine de dimensions de particules s'étendant entre 0.14 mm et 1.4 mm]. Une autre répartition utile des tailles consiste en pas plus de 30 % environ de granules retenus sur le tamis standard Tyler maille 14 (1.168 mm) et en pas plus de 7 % environ de granules passant à travers la maille

standard Tyler maille 100. La densité des granules entrant dans la composition détergente devra se situer entre environ 0,2 g/cm³ et environ 0,8 g/cm³.

Préparation des granules de base. — Les granules de base peuvent être confectionnés de différentes manières. Des ingrédients de détergence tels que des sels et des détergents organiques peuvent être réduits en bouillie et séchés par pulvérisation selon un procédé bien connu dans la spécialité. On peut obtenir de cette manière des granules détergents anhydres, partiellement hydratés et complètement hydratés. Dans cette invention, on préfère les granules anhydres et partiellement hydratés.

D'autres granules de base préférés peuvent être confectionnés par agglomération de poudres d'ingrédients détergents. Il est préférable que l'un au moins de ces ingrédients de détergence soit un sel hydratable. Ces sels hydratés fixent l'humidité à laquelle sont exposés les granules finis, empêchant ainsi la solubilisation des adjuvants alcalins qui attaqueraient les enzymes qui s'y trouvent. Bien que l'on puisse utiliser d'autres adhésifs organiques, les agglomérants préférés dans ce procédé pour la confection des granules de base sont les non-ioniques glutineux décrits auparavant. Pour l'agglomération, on utilise de 3 % environ à 20 % environ, de non-ionique ou d'un autre adhésif en poids par rapport au poids des ingrédients du granule de base. L'adhésif est généralement liquéfié et pulvérisé sur un mélange agité des ingrédients du granule de base. Ces granules de base agglomérés peuvent être produits dans un équipement d'agglomération conventionnel tel qu'un malaxeur en continu, par exemple un agglomérateur à cuvette ou un granulateur, un tambour rotatif incliné, un malaxeur à ciment ou un lit fluidisé. Les granules de base agglomérés devront se trouver dans les limites de taille et de densité précisées plus haut.

Procédé de conglutination. — La première phase de ce procédé consiste à rendre les surfaces des granules de base visqueuses avec un agent tensio-actif non ionique soluble dans l'eau normalement solide qui fond entre 43 et 94 °C et est solide au-dessous des températures de 43 °C. Pour éviter l'aptitude à coller et la prise en masse du produit dans les conditions de stockage ordinaire, il est souhaitable que le non-ionique soit solide à des températures inférieures à 43 °C. Le non-ionique devra cependant avoir un point de fusion suffisamment bas pour éviter la dénaturation de l'enzyme lorsque le non-ionique visqueux ou collant vient au contact de l'enzyme dans la phase suivante. De plus, le non-ionique devra libérer les enzymes dans l'eau dans les conditions ordinaires de prétrempage par exemple à 24 °C et dans les conditions habituelles de lavages, par exemple

à 55 °C. Le non-ionique, outre son rôle d'agglomérant, confère également aux granules finis une activité superficielle et accroît leur efficacité de détergence globale.

Dans un mode de réalisation préféré, le non-ionique est liquéfié par chauffage entre 43 °C et 94 °C et ensuite pulvérisé sur les granules de base au cours de l'étape 1. Toutefois, le non-ionique peut être mis en contact avec les granules de base par d'autres moyens bien connus dans la spécialité. Pour rendre les granules visqueux ou collants, on utilise de 3 % environ à 90 % environ de préférence de 5 % à 15 % en poids du non-ionique décrit ci-dessus par rapport aux granules de base. Lorsqu'on utilise des granules de base agglomérés à l'aide de non-ioniques habituellement solides, il n'est pas nécessaire de mettre un autre non-ionique en contact avec les granules de base. De tels granules de base qui ont été mis en contact avec le non-ionique sont simplement chauffés ou maintenus à une température légèrement supérieure à celle à laquelle le non-ionique devient collant ou visqueux. On rend ainsi les surfaces des granules collantes.

La deuxième étape de ce procédé consiste à cong lutiner, avec la surface collante des granules de base, de 0,001 % environ à 40 % environ en poids des granules finis d'enzymes actifs, lesdits enzymes étant cong lutinés sous forme de poudre. Les enzymes peuvent être des enzymes actifs ou des compositions d'enzymes. Lorsqu'on utilise des compositions d'enzymes, la proportion va de 0,001 % environ à 60 % environ en poids par rapport aux granules finis. Pour éviter d'endommager les enzymes, les granules de base et les enzymes devront, au cours de cette étape, être manipulés le plus doucement possible.

La cong lutination est de préférence réalisée dans un agglomérateur à cuvette, à savoir dans une cuvette que l'on peut faire tourner autour d'un axe sensiblement différent de la verticale. Cette cuvette rotative inclinée produit un malaxage qui amène les particules d'enzyme et les granules de base en contact intime les uns avec les autres pour produire les granules finis. Cette agitation est cependant suffisamment douce pour ne pas dégrader les enzymes. La cong lutination des enzymes et des granules de base peut également être effectuée avec un équipement d'agglomération conventionnel tel que des granulateurs continus, des malaxeurs à ciment, des lits fluidisés ou des mélangeurs à rubans.

La fixation des enzymes aux granules de base par l'intermédiaire du non-ionique diminue ou empêche la dégradation des enzymes par le maintien du contact avec des substances alcalines et/ou ioniques dans le granule de base ou les granules détergents dans la composition

détergente finale. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on pulvérise à la surface des granules finis obtenus à partir de l'étape 2, de 0,5 % environ à 5 % environ en poids de non-ionique supplémentaire par rapport aux granules finis. Cette application additionnelle de non-ionique enrobe au moins partiellement les enzymes et les préserve par la suite du contact avec l'eau, des substances acides et alcalines et des détergents ioniques qui, par un contact prolongé, pourraient dégrader les enzymes.

La cong lutination et l'enrobage peuvent également être réalisés dans un procédé en deux étapes. Un non-ionique liquide est pulvérisé sur un mélange d'enzymes et de granules de base. Lorsque le non-ionique devient collant ou visqueux, les enzymes et les granules de base se cong lutinent. Les enzymes sont complètement ou au moins partiellement enrobés sans application additionnelle de non-ionique.

La cong lutination et l'enrobage peuvent également être réalisés par un autre procédé consistant à mélanger les enzymes avec un non-ionique liquide chauffé, dans les proportions précisées plus haut et à pulvériser ce mélange sur des granules de base. L'enrobage des enzymes et la cong lutination des enzymes et des granules de base s'effectue aisément par ce moyen. Cette technique est une des caractéristiques opératoires préférées. Dans cette réalisation préférée, il n'est pas nécessaire d'utiliser l'agglomérateur à cuvette.

Lors de la mise en œuvre des procédés préférés, les granules finis renfermant l'enzyme reçoivent une deuxième couche de non-ionique par-dessus les enzymes. En fait, les enzymes sont complètement ou au moins partiellement enrobés et sont, en outre, protégés contre la dégradation par contact avec des substances fortement alcalines utilisées dans les compositions détergentes finales.

Les produits de l'invention sont efficaces pour toutes les applications de nettoyage, à la fois dans l'eau dure et dans l'eau douce. Ils sont particulièrement efficaces pour l'élimination des salissures et des matières étrangères des textiles et des tissus. Ces produits éliminent ou aident par exemple à éliminer efficacement les salissures que l'on rencontre le plus souvent sur les vêtements : les pellicules ou tout autre substance kératinique et des mélanges lipidiques de triglycérides, d'esters de cire, d'hydrocarbures, d'acides gras libres, des stérols et des lipoprotéines, par exemple des taches de sang, de pus, de peinture, de graisse, d'huile et d'herbe. D'autre part, en utilisant un enzyme qui présente une certaine activité amylolytique, les compositions détergentes finales de l'invention sont particulièrement efficaces pour le lavage de la vaisselle et pour le nettoyage des casse-

roles et des poêles.

En plus de leurs fonctions de nettoyage et de blanchissage, les produits de l'invention facilitent le dosage de quantités spécifiques d'enzymes dans une solution de trempage ou de lavage. Ceci est avantageux puisque les enzymes sont efficaces en faibles quantités et coûteux, comparés à des détergents ordinaires. En fixant les enzymes aux granules de base qui servent de diluant, on diminue la concentration en enzymes. C'est ainsi que la ménagère peut doser les quantités appropriées de produit au moyen de quantités efficaces d'enzymes dans les solutions de trempage ou de lavage.

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention dans ses détails de réalisation spécifiques et, en liaison avec la description qui précède, aident à préciser la portée totale de la présente invention. Les exemples sont purement illustratifs et ne doivent en aucune façon limiter l'invention.

Dans les exemples, l'activité enzymatique a été déterminée par la méthode de l'Azocoll qui est fondée sur la libération d'un colorant soluble dans l'eau à partir d'un substrat protéine-colorant insoluble dans l'eau (Azocoll) par un enzyme protéolytique. La quantité de colorant libéré dans des conditions soigneusement contrôlées est mesurée par spectrophotométrie. L'activité enzymatique est calculée à partir de la quantité de colorant libéré.

Exemple 1. — Dans un malaxeur à ciment de laboratoire muni de chicanes, on a chargé 1,82 kg de perborate de sodium en poudre ($\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$) et on a mis en route le malaxeur à ciment. Une quantité d'un produit de condensation d'alcool de coco avec une répartition des longueurs de chaîne carbonée de 2 % de C_{10} , de 66 % de C_{12} , de 23 % de C_{14} et de 9 % de C_{16} et de 45 moles d'oxyde d'éthylène (CNAE₄₅) a été chauffée à 57 °C, où le CNAE₄₅ a été entièrement liquéfié. Environ 0,05 kg de CNAE₄₅ ont été pulvérisés sur le perborate en poudre qui a été agité dans le malaxeur en ciment. Le CNAE₄₅ a rendu la poudre de perborate suffisamment collante ou glutineuse pour provoquer la formation de granules de perborate présentant la gamme de tailles de particules suivante : 25,4 % passe au tamis de 1,168 mm; 56,4 % sur un tamis de 0,833 mm; 86,4 % sur un tamis de 0,417 mm; 95,5 % sur un tamis de 0,208 mm et 98,9 % sur un tamis de 0,147 mm. La densité de ces granules était de 0,5 g/ml.

Étant donné que les surfaces externes des granules étaient encore collantes, aucune pulvérisation supplémentaire de détergent non ionique n'était nécessaire. 0,9 kg d'Alcalase telle que décrite plus haut, ont été ajoutés au malaxeur à ciment. La température à l'intérieur du malaxeur à ciment était de 43 °C environ. On

a laissé tourner le malaxeur pendant environ dix minutes, temps au bout duquel l'enzyme, à savoir l'Alcalase, était solidement fixé aux surfaces extérieures des granules détergents. La température globale de la masse était alors de 40 °C à ce moment-là.

On a laissé les granules se refroidir à environ 26 °C et on les a ensuite enrobés à l'aide de 45,4 g supplémentaires de CNAE₄₅. On a appliqué ce revêtement en plaçant les granules détergents contenant l'enzyme dans le malaxeur à ciment, en le faisant tourner et en pulvérisant sur les granules le CNAE₄₅ liquide à une température d'environ 57 °C. Après que le non-ionique se fût solidifié, on a appliqué sur ces granules une petite quantité de colorant bleu pour les teinter en bleu vif. On a ensuite préparé un mélange de 0,680 kg de ces granules bleus, de 10,5 kg de tripolyphosphate de sodium en granules ayant une densité d'environ 0,5 g/ml et de 11,4 kg de granules de perborate de sodium : CNAE₄₅ (95 % de perborate, 5 % de CNAE₄₅) d'une densité de 0,5 g/ml qui convenait comme additif de blanchissage.

Le produit final était granulaire et s'écoulait librement. Les particules contenant l'enzyme ne se sont pas séparées dans le produit final.

Cette formulation a une densité d'environ 0,5 g/ml et contient environ 0,06 % d'enzyme actif, soit 1 % environ d'Alcalase. La dose recommandée de ce produit pour un lavage ordinaire est d'un demi-gobelet par lavage. Lorsqu'on a utilisé ce produit au cours d'un cycle de lavage ordinaire en plus d'un gobelet d'un produit détergent commercial, par exemple du produit disponible sur le marché sous la dénomination « Tide », les tissus naturellement salis avaient une blancheur améliorée et de même l'élimination de la saleté s'effectuait mieux. Il était doux à la peau.

Ce produit a été stocké dans des conditions variées pendant une semaine et la teneur en enzyme actif du produit stocké a été ensuite comparée au produit obtenu juste après congélation. Avec un produit stocké pendant une semaine à 10 °C, la teneur en enzyme actif était de 98 % comparée au produit juste après congélation. Avec un produit stocké pendant une semaine à 27 °C, la teneur en enzyme actif était de 97 %. Lorsque le produit était stocké dans un endroit maintenu, pendant une semaine, par périodes alternées de douze heures à 10 °C et à 38 °C, la teneur en enzymes actif était de 87 %. Le produit obtenu par le procédé de l'invention ne perdait que de faibles pourcentages d'activité enzymatique.

Exemple 2. — On prépare une composition détergente en granules séchée par pulvérisation présentant une gamme de dimensions de particules allant d'environ 6 % de produits retenus sur un tamis de 1,168 mm à environ 1,8 %

de produits passant à travers un tamis de 0,147 mm et ayant une densité apparente de 0,35 g/ml à partir des ingrédients suivants :

	Parties en poids
Un mélange de 55 % d' alcoyle (suif) sulfate de sodium et de 45 % d' alcoyle linéaire benzène sulfonate de sodium où la répartition des chaînes alcoyles est de 16 % de C ₁₁ , de 27 % de C ₁₂ , de 35 % de C ₁₃ et de 22 % de C ₁₄	17,5
Tripolyphosphate de sodium	50
Silicate de sodium ayant un rapport de SiO ₂ : Na ₂ O de 1,8 : 1	6
Amide de coco avec l'ammoniac dans lequel le groupe acyle contient de 12 à 16 atomes de carbone	2,5
Sulfate de sodium	14
Eau	10

Les divers ingrédients ont été empâtés dans un broyeur à détergent ordinaire et ensuite séchés par pulvérisation. 9,1 kg de ces granules détergents ont été lentement introduits dans une unité d'agglomération à cuvette. On pulvérise uniformément la surface de ces granules détergents à l'aide de 454 g de CNAE₄₅ liquide à 57 °C pendant que la cuvette tourne à raison de 12 tr/mn. Lorsque les surfaces des granules sont uniformément recouvertes de CNAE₄₅ on arrête la cuvette rotative. On laisse reposer les granules à la température ambiante jusqu'à ce que le CNAE₄₅ devienne visqueux ou glutineux. A ce moment-là on met de nouveau l'agglomérateur à cuvette en route et on ajoute à l'agglomérateur 2,3 kg d'Alcalase comme indiqué ci-dessus. On laisse tourner l'agglomérateur pendant sept minutes, temps au bout duquel toute l'Alcalase est uniformément fixée aux granules détergents. Les granules sont maintenus à la température ambiante pendant quarante minutes, après quoi on les charge dans un malaxeur à ciment. On pulvérise ces granules détergents à l'aide de 0,454 kg de CNAE₄₅. Le produit final s'écoule librement.

L'Alcalase peut également être fixée aux granules détergents décrits ci-dessus par pulvérisation d'une bouillie d'Alcalase et de CNAE₄₅ sur ces granules. 0,9 kg de CNAE₄₅ sont chauffés à 65 °C et maintenus à l'état liquide. On mélange uniformément 0,450 kg d'Alcalase au non-ionique liquéfié. Ce mélange est immédiatement appliqué sur 9 kg des granules détergents, moyennant quoi les granules détergents de base deviennent collants, les enzymes sont congelées avec les granules de base et les enzymes sont enrobés. On laisse refroidir la composition détergente finale pour éviter la prise en masse. La composition s'écoule librement et peut être utilisée comme détergent pour gros lavage.

Les enzymes peuvent également être fixés

d'une autre manière aux granules détergents de base. Dans cet exemple, on prépare un mélange uniforme de 50 parties d'Alcalase et de 50 parties de granules de tripolyphosphate de sodium. 84 g de CNAE₄₅ ont été chauffés à environ 60 °C et ensuite uniformément pulvérisés sur les surfaces de 333 g du mélange d'Alcalase et de tripolyphosphate de sodium. Le non-ionique est devenu collant en très peu de temps, soit en dix secondes environ. Lorsque le non-ionique a atteint ce stade de collant, les particules glutineuses ont été chargées dans un agglomérateur à cuvette dans lequel se sont formés les granules répondant aux exigences de dimensions précisées plus haut. Aucune pulvérisation supplémentaire de non-ionique n'était nécessaire pour l'enrobage des enzymes car les enzymes s'étaient enrobés pendant l'application initiale de non-ionique. Grâce à ce moyen, les granules de base ainsi que les particules d'enzymes deviennent glutineux et les particules d'enzyme sont enrobées en une seule étape.

Exemple 3. — On a préparé un produit détergent de trempage qui possédait d'excellentes caractéristiques de nettoyage et de blanchissage et qui, en plus, empêchait la dégradation des enzymes contenus dans ledit produit. On a préparé des granules détergents de base en agglomérant, dans un agglomérateur à cuvette, 2,16 parties de tripolyphosphate de sodium anhydre en poudre avec 0,24 partie de produit de condensation de 1 mole d'alcool gras de suif avec 30 moles d'oxydes d'éthylène (TAE₃₀). Avant d'être ajouté au tripolyphosphate de sodium, le TAE₃₀ a été liquéfié par chauffage à 60 °C. La densité apparente moyenne des granules de base était d'environ 0,5 g/ml. La répartition des tailles de particules des granules de base était la suivante :

Dimension de tamis standard Tyler	Pourcentage
mm	
1,168	0
0,833	1,5
0,589	8,4
0,417	14,1
0,246	33,0
0,208	24,0
0,147	14,0
Passant à 0,147	5,0

Pendant que les granules de base étaient encore chauds et que le TAE₃₀ était encore glutineux, 1,2 partie d'Alcalase s'est congelée avec les granules de base pour former des granules finis. Les granules finis ont été refroidis à environ 27 °C, après quoi 0,12 partie environ de TAE₃₀ liquide a été uniformément pulvérisée sur les surfaces des granules finis pour réaliser l'enrobage de l'Alcalase.

3,72 parties des granules finis ont été mélangées à 96,38 parties de granules ayant la com-

position suivante :

Constituant	Parties en poids
Tripolyphosphate de sodium (anhydre) ..	70
Agglomérats de perborate de sodium comprenant :	
Perborate de sodium	25
TAE ₂₀	3,5

Ces granules avaient une dimension de particule allant de 100 % à travers le tamis de maille 1,397 mm à 97 % de produit retenu sur le tamis de 0,147 mm. La densité apparente était d'environ 0,5 g/ml.

Ce produit a été emballé et stocké pendant sept semaines à 27 °C et à l'humidité ambiante. Pendant toute la durée des sept semaines, on n'a presque pas noté de perte d'activité enzymatique. Au cours d'un autre essai où l'Alcalase avait été mélangée à sec à la composition détergente décrite ci-dessus et emballée de la même manière, il y avait environ 30 % de perte d'activité enzymatique en six semaines. Ces essais montrent que les enzymes sont protégés grâce au procédé de congutination de l'invention. Il ne s'était posé aucun problème de séparation.

Le produit de cet exemple était essentiellement conçu comme produit de trempage. Avec ce produit, on a obtenu d'excellents avantages de nettoyage et de blanchissage. Il présentait une douceur améliorée à la peau.

Exemple 3A. — On prépare une composition détergente en granules séchée par pulvérisation ayant une taille de particule allant de 100 % environ à travers le tamis de 1,397 mm à 100 % environ sur le tamis de 0,147 mm et une densité apparente d'environ 0,35 g/ml ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Un mélange de 55 % d'alcoyle (suif) sulfate de sodium et de 45 % d'alcoyle linéaire-benzène sulfonate de sodium où la répartition des chaînes alcoyles est de 16 % de C ₁₁ , de 27 % de C ₁₂ , de 35 % de C ₁₃ et de 22 % de C ₁₄	10
Tripolyphosphate de sodium	75
Sulfate de sodium	10
Eau	5

4 % environ d'Alcalase en poids par rapport aux granules de base sont mélangés à sec aux granules de base décrit ci-dessus. Environ 8 % d'acide gras de suif en poids par rapport aux granules de base sont chauffés jusqu'à leur point de fusion et pulvérisés sur le mélange de granules de base et d'enzymes. Les granules de base et les enzymes sont ensuite congutinisés dans un agglomérateur à cuvette selon le mode opératoire du dernier paragraphe de l'exemple 2.

Les granules finis provenant du procédé ci-dessus ont été ensuite mélangés à 90 parties d'un détergent I. Le détergent I est une composition détergente en granules séchée par pulvérisation ayant une taille de particule allant de 100 % environ à travers le tamis de 1,397 mm à 100 % environ sur le tamis de 0,147 mm et une densité apparente d'environ 0,35 g/ml et ayant la composition suivante :

	Parties en poids
Un mélange de 55 % d'alcoyle (suif) sulfate de sodium et de 45 % d'alcoyle linéaire benzène sulfonate de sodium où la répartition des chaînes alcoyles est de 16 % de C ₁₁ , de 27 % de C ₁₂ , de 35 % de C ₁₃ et de 22 % de C ₁₄	17,5
Tripolyphosphate de sodium	50
Silicate de sodium avec un rapport SiO ₂ : Na ₂ O de 1,8 : 1	6
Amide de coco avec l'ammoniac où le groupe acyle contient de 12 à 16 atomes de carbone	2,5
Sulfate de sodium	14
Eau	10

Ce produit est emballé et conservé pendant des périodes de temps prolongées. Il n'y a pratiquement pas de perte d'activité enzymatique au cours des trente premiers jours. Dans des formulations détergentes ayant des compositions similaires, à cela près que l'Alcalase est mélangée à sec à la composition détergente, la perte d'activité enzymatique est importante au bout de trente jours.

On obtient des résultats sensiblement identiques à ceux enregistrés plus haut et dans les exemples précédents lorsqu'on substitue d'autres agents tensioactifs non ioniques habituellement solides fondant entre des températures de 43 °C et de 94 °C à l'acide gras de suif de l'exemple 3A, en ce sens que les granules détergents de base deviennent glutineux, que les enzymes s'y fixent et sont enrobés et que la stabilité des enzymes est améliorée. Parmi ces autres non-ioniques, on peut citer : l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, le 1-hexadécanol, le 1-octadécanol, le 1-eicosanol, le 1-heneicosanol, le 3-docosanol, le 1-tétracosanol, le 1-octacosanol, la 1,3-distéarine, la 1-monostéarine, la 1-monovarachidine, la 1-monopalmitine, la 1,3-dimyristine, la 1-monocaprène, la 1,3-dicaprine.

Exemple 4. — On obtient des résultats sensiblement identiques à ceux des exemples précédents en substituant d'autres enzymes, en totalité ou en partie, à l'Alcalase, en ce sens que le produit résultant augmente l'élimination de la saleté et améliore la conservation de la blancheur. Les compositions d'enzymes commerciales que l'on substitue à l'Alcalase pour

obtenir les résultats surprenants de l'invention sont les suivantes : Maxatase, Protease B-4000, Sandoz AP, CRD Protease, Viokase, Pronase-P, Pronase-AS, Pronase AF, Rapidase P-2000, Takamine, Broméline 1 : 10, Enzyme protéolytique HT 200, Enzyme L-W, concentré de Rhozyme P-11, Pectinal, Lipase B, Rhozyme PF, Rhozyme J-25, Amprozyme 200. D'autres enzymes actifs que l'on substitue à l'Alcalase comprennent la pepsine, la trypsine, la chymotrypsine, la collagénase, la kératinase, l'élastase, la ficine, la subtilisine, la BNP papaine, la broméline, la carboxylase, l'aminopeptidase, l'aspergillopeptidase A, l'aspergillopeptidase B, la lipase gastrique, la lipase pancréatique, les lipases de plantes, les phospholipases, les cholinesterases, les phosphatases, la maltase, la saccharase, l'amylase, la cellulase, la pectinase, la lysozyme, l' α -glycosidase, la β -glycosidase, la ribonucléase et la désoxy ribonucléase.

Tous les enzymes décrits ici sont utilisés dans l'invention sous forme pulvérulente sèche. Les diamètres des particules des enzymes utilisés sont tels que la plupart des particules passent à travers un tamis de 0,833 mm. Une fraction importante des particules d'enzymes reste habituellement sur le tamis de 0,104 mm.

Exemple 5. — On enregistre des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus dans les exemples précédents en substituant d'autres agents tensioactifs non ioniques solubles dans l'eau habituellement solide qui fondent entre 43 °C et 94 °C aux agents tensioactifs non ioniques utilisés auparavant, en ce sens que le produit résultant augmente l'élimination des souillures et améliore la conservation de la blancheur. Lorsque, dans les exemples ci-dessus, on substitue les agents tensioactifs non ioniques suivants, soit en totalité, soit en partie, à ces non-ioniques, on obtient des résultats sensiblement identiques en ce sens que les granules détergents de base deviennent glutineux, que les enzymes s'y fixent et que les enzymes sont enrobés : le produit de condensation d'une mole d'acide gras de coco offrant la répartition des longueurs de chaînes approximative de 2 % de C_{10} , de 66 % de C_{12} , de 23 % de C_{14} et de 9 % de C_{16} avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'acide palmitique avec 40 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'acide myristique avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'acide oléique avec 45 moles d'oxyde d'éthylène; et le produit de condensation d'une mole d'acide stéarique avec 30 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'acide 2-méthyl tétradécanoïque avec 45 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'alcool de suif avec 20 moles d'oxyde d'éthylène le produit de condensation d'une

mole d'alcool laurique avec 35 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'alcool myristylique avec 30 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole de 2-méthyl tétradécanol avec 45 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'alcool oleylique avec 40 moles d'oxyde d'éthylène; des esters glycéridiques de polyoxyéthylène ayant un rapport hydrophile-lipophile d'environ 18,1; des dérivés de lanoline et de polyoxyéthylène ayant un rapport hydrophile-lipophile d'environ 17; des polyéthylène glycols ayant un poids moléculaire d'environ 1 400 à environ 30 000, par exemple de 20 000, 9 500, 7 500, 4 500, 3 400, 1 450; les produits de condensation d'une mole d'alcoyl-phénol dans lequel la chaîne alcoyle renferme 8, 10, 12, 15, 16 ou 18 atomes de carbone, avec 25, 35, 45 ou 50 moles d'oxyde d'éthylène; des amides solubles dans l'eau ayant un point de fusion compris entre 43 °C et 94 °C, par exemple du propylamide, des N-méthyl amides ayant une longueur de chaîne acylée de 10, 12, 14 ou 15 atomes de carbone, du pentyl anilide et des anilides ayant une longueur de chaîne carbonée de 7, 8, 10 ou 12 atomes de carbone, de l'oléamide, des amides d'acide ricinoléique, des N-isobutyl amides d'acide pèlargonique, d'acide caprique, d'acide undécanoïque et d'acide laurique, des N-(2-hydroxy éthyl) amides possédant des longueurs de chaîne carbonée de 6, 8 ou 10 atomes de carbone, du N-cyclopentylauramide et du N-cyclopentylstéaramide.

Exemple 6. — Lorsqu'on substitue les sels adjuvants hydratables suivants ou leurs mélanges, soit en totalité, soit en partie, aux adjuvants de détergence des exemples précédents, on obtient des résultats sensiblement équivalents en ce sens que les enzymes sont protégées contre l'eau qui peut pénétrer dans la composition détergente emballée : tripolyphosphates; sulfates; carbonates; pyrophosphates; phosphates; hexamétophosphates; éthylènediaminotétracétates; N-(2-hydroxyéthyl)-éthylènediaminotriacétates; nitrilotriacétates; N-(2-hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates; phytates; éthane-1-hydroxy-1,1-diphosphonates; éthane-1,1,2-triphosphonates; éthane-2-carboxy-1,1-diphosphonates; hydroxyméthanediphosphonates; carbonyldiphosphonates; méthylène, éthylidène, isopropylidène et benzylméthylidène diphosphonates, sous forme de leurs sels de sodium, de potassium, de lithium, de triéthanolammonium, de diéthanolammonium et de monoéthanolammonium. Les sels de sodium manifestent les meilleures propriétés pour les besoins de l'invention. Les sels hydratables adjuvants utilisés ont une répartition des tailles de particule telles que pas plus de 30 % environ des granules sont retenus sur un tamis de 1,168 mm et que pas plus de 7 % des granules passent à travers

le tamis de 0,147 mm et la répartition des tailles de particule est généralement telle que 100 % environ des granules passent à travers le tamis de 1,397 mm et que 100 % environ des granules sont retenus sur le tamis de 0,147 mm. Ces sels adjuvants hydratés ont des densités apparentes moyennes s'échelonnant entre 0,2 g/ml et 0,8 g/ml par exemple de 0,5 g/ml.

Exemple 7. — Lorsque les détergents actifs suivants sont inclus ou substitués, soit en totalité, soit en partie, aux substances détergentes des exemples précédents, on obtient des résultats sensiblement identiques : savon de sodium de coco, alcoyle linéaire-benzène sulfonate de sodium ayant une répartition des longueurs de chaînes de 10 % de C_{10} , 30 % de C_{11} , 35 % de C_{12} , 16,5 % de C_{13} , 8 % de C_{14} et 0,5 % de C_{15} , alcoyle (suif) sulfate de sodium; le produit de condensation d'une mole d'alcool de coco avec 5 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'octylphénol avec 20 moles d'oxyde d'éthylène; le produit de condensation d'une mole d'alcool de coco avec 20 moles d'oxydes d'éthylène; le diéthanolamide de coco; l'oxyde de diméthyl-décylamine; l'oxyde de octyldiméthylphosphine; le 3-dodécylamino-propionate de sodium et le 3-(N,N-diméthyl-N-hexadécylammonio)propane-1-sulfonate.

On a présenté la description de l'invention qui précède en décrivant certains modes de réalisation exploitables et préférés. Il ne convient pas de limiter l'invention étant donné que des changements et des modifications de celle-ci viendront à l'esprit de l'homme de l'art, rentrant tous dans l'esprit et le cadre de cette invention.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objet :

1° Un procédé de fabrication de granules détergents s'écoulant librement et renfermant des enzymes, comportant fondamentalement les étapes suivantes :

(1) On rend glutineuses les surfaces de granules détergents de base possédant une répartition des tailles de particule telle que 100 % environ des granules passent à travers le tamis de 3,327 mm et que 100 % environ des granules sont retenus sur le tamis de 0,074 mm et une densité apparente moyenne d'environ 0,2 g/ml à environ 0,8 g/ml, avec 3 % environ à 90 % environ en poids par rapport auxdits granules de base d'un agent tensioactif non ionique habituellement solide et à bas point de fusion qui se liquéfie entre des températures d'environ 43 °C et d'environ 94 °C, est solide à des températures inférieures à 43 °C et est capable de se dissoudre dans des solutions aqueuses;

(2) On congutine avec lesdites surfaces glutineuses desdits granules de base pour former des granules détergents finis à partir d'0,001 % environ à 40 % environ en poids par rapport

aux granules finis d'enzymes actifs, lesdits enzymes étant congelés sous forme de poudre, tels que les enzymes actifs et les compositions d'enzyme, lesdites compositions d'enzyme, lorsqu'elles sont utilisées, représentant de 0,001 % environ à 60 % environ en poids des granules finis et lesdits enzymes actifs étant actifs dans la gamme de pH d'environ 4 à environ 12 et dans l'intervalle de températures d'environ 10 °C à environ 85 °C.

2° Dans un tel procédé, les caractéristiques complémentaires suivantes considérées isolément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a. Les enzymes sont actifs dans la gamme de pH d'environ 7 à environ 11 et dans l'intervalle de températures d'environ 21 °C à environ 77 °C et dans lequel l'enzyme est une hydrolase choisie parmi les protéases estérases, carboxhydases et nucléases;

b. Lesdits enzymes se présentent sous forme d'une composition d'enzyme qui est l'Alcalase;

c. Les granules détergents de base comportent de 10 % environ à 90 % environ de sels adjuvants de détergence;

d. Le cation desdits sels adjuvants de détergence est le sodium ou le lithium;

e. Les sels adjuvants de détergence sont incomplètement hydratés;

f. Les sels adjuvants de détergence sont anhydres et sont le tripolyphosphate de sodium ou le perborate de sodium;

g. Les granules détergents de base comprennent des sels adjuvants de détergence et des détergents organiques dans un rapport des sels adjuvants aux détergents organiques d'environ 1 : 4 à environ 30 : 1;

h. Le rapport des adjuvants de détergence aux détergents organiques se situe entre environ 0,4 : 1 et environ 15 : 1;

i. On utilise 5 % environ à 15 % environ en poids dudit agent tensioactif non ionique par rapport aux granules de base et on choisit l'agent parmi les produits de condensation d'acides carboxyliques aliphatiques, saturés ou insaturés, à chaîne droite ou ramifiée ayant de 10 à 18 atomes de carbone environ avec de 20 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de condensation d'une mole d'un alcool saturé ou insaturé, à chaîne droite ou ramifiée ayant de 10 environ à 24 atomes de carbone environ avec 10 environ à 50 moles environ d'oxyde d'éthylène; des esters glycéridiques de polyoxyéthylène ayant un rapport hydrophile-lipophile d'environ 18,1; des dérivés de lanoline-polyoxyéthylène ayant un rapport hydrophile-lipophile d'environ 17; des polyéthylène glycols ayant un poids moléculaire d'environ 1 400 à environ 30 000; les produits de condensation d'une mole d'alcylphénol dans lequel la chaîne alcoyle contient de 8

environ à 18 atomes de carbone environ avec environ 25 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène; des amides solubles dans l'eau ayant un point de fusion compris entre 43 °C et 94 °C; des acides gras contenant d'environ 12 à environ 30 atomes de carbone; des alcools gras contenant d'environ 16 à environ 30 atomes de carbone; des glycérides tels que les monoglycérides, diglycérides et leurs mélanges qui fondent entre 43 °C et 94 °C;

j. Le non-ionique se liquéfie entre les températures d'environ 49 °C et d'environ 65 °C et est choisi parmi les produits de condensation d'acides saturés ou insaturés, à chaîne droite ou ramifiée ayant d'environ 10 à environ 18 atomes de carbone avec environ 20 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène et les produits de condensation d'une mole d'alcools saturés ou insaturés, à chaîne droite ou ramifiée ayant d'environ 10 à environ 24 atomes de carbone avec environ 10 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène;

k. Les granules détergents finis sont enrobés avec environ 0,5 % à environ 5 % en poids par rapport aux granules finis de l'agent tensioactif non ionique soluble dans l'eau habituellement solide, à bas point de fusion défini dans la revendication l et dans lequel les granules détergents de base ont une répartition des tailles de particules telle que 100 % environ des granules de base passent à travers le tamis de 1,397 mm et que 100 % environ des granules de base sont retenus sur le tamis de 0,147 mm.

l. Les granules sont rendus glutineux par :

(1) Chauffage de l'agent tensioactif non ionique à une température comprise entre 43 °C et 94 °C avec liquéfaction du non-ionique et

(2) Pulvérisation dudit agent tensioactif non ionique sur les granules de base.

Lesdits granules détergents de base sont rendus glutineux à l'aide du non-ionique et les enzymes sont enrobés dudit non-ionique simultanément, l'enrobage consiste :

(1) A préparer un mélange de granules détergents de base et des enzymes;

(2) A chauffer l'agent tensioactif non ionique à une température comprise entre 43 °C et 94 °C et à liquéfier ainsi ledit non-ionique; et

(3) A pulvériser l'agent tensioactif non ionique sur ledit mélange de granules détergents de base et d'enzymes.

m. Simultanément lesdits granules de base sont rendus glutineux, lesdits enzymes sont congelés avec lesdits granules de base et lesdits enzymes sont enrobés en passant par les étapes :

(1) Le chauffage dudit agent tensioactif non ionique à une température comprise entre 43 °C et 94 °C avec liquéfaction dudit non-ionique;

(2) De mélange desdits enzymes avec ledit non-ionique liquéfié et

(3) De pulvérisation du mélange de l'étape 2

sur lesdits granules détergents de base.

3° A titre de produits industriels nouveaux les granules détergents renfermant des enzymes qui comportent :

(1) Des granules de base en tant que noyaux internes ayant une répartition des tailles de particule telle que 100 % environ des granules passent à travers le tamis de 3,327 mm et que 100 % environ des granules sont retenus sur le tamis de 0,074 mm et une densité apparente moyenne de 0,2 g/ml à environ 0,8 g/ml;

(2) Un enrobage sur lesdits granules de base en tant que noyaux internes de 5 % environ à 15 % environ en poids par rapport auxdits granules de base, d'un agent tensioactif non ionique, habituellement solide et à bas point de fusion qui se liquéfie entre des températures d'environ 43 °C et d'environ 94 °C, qui est solide à des températures au-dessous de 43 °C et est capable de se dissoudre dans des solutions aqueuses;

(3) D'environ 0,001 % à environ 40 % en poids d'enzymes actifs par rapport aux granules finis, lesdits enzymes se présentant sous forme de poudre, et pouvant être des enzymes actifs ou des compositions d'enzyme, lesdites compositions d'enzyme, lorsqu'elles sont utilisées, représentant de 0,001 % à 50 % en poids des granules finis, congelées sur lesdits granules de base en tant que noyaux internes, lesdits enzymes étant actifs dans la gamme de pH d'environ 4 à environ 12 et dans l'intervalle de températures d'environ 10 °C à environ 85 °C.

4° Dans de tels granules détergents, les caractéristiques complémentaires suivantes, considérées isolément ou dans toutes leurs combinaisons techniquement possibles :

a. Les granules de base constituant les noyaux internes ont une répartition des tailles de particule telle que 100 % environ des granules passent à travers le tamis de 1,397 mm et que 100 % environ des granules sont retenus sur le tamis de 0,147 mm;

b. L'agent tensioactif non ionique se liquéfie entre des températures d'environ 49 °C et d'environ 65 °C;

c. Les granules renfermant lesdits enzymes comportent une couche externe d'environ 0,5 % à environ 5 % en poids par rapport aux granules finis, d'un agent tensioactif non ionique, soluble dans l'eau, habituellement solide et à bas point de fusion qui se liquéfie entre environ 43 °C et environ 94 °C et est solide à des températures inférieures à 43 °C, ladite couche étant appliquée sur les enzymes congelées sur ledit enrobage non ionique entourant lesdits granules de base constituant des noyaux internes;

d. Les granules de base constituant des noyaux internes sont constitués de tripolyphosphate de sodium anhydre;

e. L'agent tensioactif non ionique est choisi parmi les produits de condensation d'acides carboxyliques aliphatiques, saturés ou insaturés, à chaîne droite ou ramifiée ayant de 10 à 18 atomes de carbone environ avec de 20 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène; les produits de condensation d'une mole d'un alcool saturé ou insaturé, à chaîne droite ou ramifiée ayant de 10 environ à 24 atomes de carbone environ avec de 10 environ à 50 moles environ d'oxyde d'éthylène; des esters glycéridiques de polyoxyéthylène ayant un rapport hydrophile-lipophile d'environ 18,1; des dérivés de lanoline-polyoxyéthylène ayant un rapport hydrophile-lipophile d'environ 17; des polyéthylène glycols ayant un poids moléculaire d'environ 1 400 à environ 30 000; les produits de condensation d'une mole d'alcoylphénol dans lequel la chaîne alcoyle contient de 8 environ à 18 atomes de carbone environ avec environ 25 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène; des amides solubles dans l'eau ayant un point de fusion compris entre 43 °C et 94 °C; des acides gras contenant environ 12 à environ 30 atomes de carbone; des alcools gras contenant environ 16 à environ 30 atomes de carbone; des glycérides tels que les monoglycérides, diglycérides et leurs mélanges qui fondent entre 43 °C et 94 °C;

f. Dans les granules détergents contenant ledit enzyme, l'agent tensioactif non ionique se liquéfie entre les températures d'environ 49 °C et d'environ 65 °C et est choisi parmi les produits de condensation d'acides saturés ou insaturés, à chaîne droite ou ramifiée ayant environ 10 à environ 18 atomes de carbone avec environ 20 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène et les produits de condensation d'une mole d'alcools saturés ou insaturés, à chaîne droite ou ramifiée ayant environ 10 à environ 24 atomes de carbone avec environ 10 à environ 50 moles d'oxyde d'éthylène;

g. Les granules de base constituant les noyaux internes sont des agglomérats consistant en environ 85 % à environ 97 % de perborate de sodium et en 3 % environ à 15 % environ du produit de condensation de 1 mol d'alcool de coco et de 45 mol s d'oxyde d'éthylène;

h. La composition d'enzyme est l'Alcalase;

i. La couche externe est constituée par le produit de condensation de 1 mole d'alcool de coco et de 45 moles d'oxyde d'éthylène.

5° A titre de produit industriel nouveau une composition détergente ayant une teneur en enzyme actif d'environ 0,005 % à environ 4 % en poids par rapport à la composition détergente et une teneur en non-ionique d'environ 0,05 % à environ 15 % en poids par rapport à la composition détergente, comprenant :

(1) D'environ 2 % à environ 30 % en poids des granules finis de la revendication 16 par rapport à la composition détergente, et

(2) D'environ 70 % à environ 98 % de granules détergents renfermant des adjuvants de détergence et des détergents organiques dans un rapport pondéral d'environ 1 : 4 à environ 30 : 1 et ayant une répartition des tailles de particules telle que 100 % environ des granules passent à travers le tamis de 3,328 mm et que 100 % environ des granules sont retenus sur le tamis de 0,07 mm et une densité apparente moyenne d'environ 0,2 g/ml à environ 0,8 g/ml.

6° Dans une telle composition détergente les caractéristiques suivantes :

a. On utilise les granules définis ci-dessus;

b. La composition détergente présente une teneur d'enzyme d'environ 0,1 % à environ 2 % d'Alcalase.

Société dite :

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY

Par procuration :

HARLÉ et LÉCHOPIEZ

